

DERWENT-ACC-NO: 1987-102505

DERWENT-WEEK: 198715

COPYRIGHT 1999 DERWENT INFORMATION LTD

TITLE: Refractory compsn. for mfr. of
alkali resistant bricks -
for e.g. blast furnace contains
alumina, silicon carbide
and clay

INVENTOR: HUGHES, G O; RIESTER, R J ; SUTOR, P T ; WOLFE, H
E

PATENT-ASSIGNEE: DRESSER IND INC[DRES]

PRIORITY-DATA: 1985US-0784989 (October 7, 1985)

PATENT-FAMILY:

PUB-NO	PAGES	PUB-DATE	MAIN-IPC
DE 3633816 A		April 9, 1987	N/A
004	N/A		
AU 8663419 A		April 9, 1987	N/A
000	N/A		
JP 62087458 A		April 21, 1987	N/A
000	N/A		

APPLICATION-DATA:

PUB-NO	APPL-DATE	APPL-DESCRIPTOR	APPL-NO
DE 3633816A		N/A	
1986DE-3633816		October 2, 1986	
JP 62087458A		N/A	
1986JP-0236051		October 3, 1986	

INT-CL (IPC): C04B035/68, C21B007/04 , C21C005/44 ,
F27D001/00

ABSTRACTED-PUB-NO: DE 3633816A

BASIC-ABSTRACT:

Refractory compsn. for the prodn. of refractory bricks

consists of 75-85(wt.)%
Al-contg. material (I) with min. ca. 60% Al₂O₃, ca. 5-15%
SiC with a particle
size less than 0.2 mm (-65 mesh) and the rest refractory
clay (II).

Pref. the compsn. also contains ca. 1-5% potter's flint
(III) less than 0.074
mm (-200 mesh). The SiC content is ca. 10%, whilst the
Al₂O₃ content of (I)
is ca. 70%.

USE/ADVANTAGE - The compsn. gives bricks with high
resistance to alkalis, which
are suitable for use in blast converters or furnaces.

CHOSEN-DRAWING: Dwg. 0/0

TITLE-TERMS: REFRACTORY COMPOSITION MANUFACTURE ALKALI
RESISTANCE BRICK BLAST
FURNACE CONTAIN ALUMINA SILICON CARBIDE CLAY

DERWENT-CLASS: L02 M24 Q77

CPI-CODES: L02-E03; L02-E09; M24-A05A;

SECONDARY-ACC-NO:

CPI Secondary Accession Numbers: C1987-042556

Non-CPI Secondary Accession Numbers: N1987-077096

⑯ BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

⑫ **Offenlegungsschrift**
⑪ **DE 3633816 A1**

⑳ Aktenzeichen: P.36 33 816.8
㉔ Anmeldetag: 2. 10. 86
㉕ Offenlegungstag: 9. 4. 87

㉙ Int. Cl. 4:
C04B 35/68
C 04 B 35/18
F 27 D 1/00
C 21 C 5/44

Behördenzentrum

DE 3633816 A1

③① Unionspriorität: ③② ③③ ③①
07.10.85 US 784.989

⑦① Anmelder:
Dresser Industries, Inc., Dallas, Tex., US

⑦④ Vertreter:
Meissner, P., Dipl.-Ing.; Presting, H., Dipl.-Ing.,
PAT.-ANW., 1000 Berlin

⑦② Erfinder:
Sutor, Peter Thomas, Pittsburgh, Pa., US; Wolfe,
Hugh Edward; Hughes, Gustav Olsen, Dravosburgh,
Pa., US; Riester, Robin James, Marietta, Ga., US

⑤④ **Feuerfeste Zusammensetzung**

Die Erfindung betrifft eine feuerfeste Zusammensetzung zur Herstellung von feuerfesten Steinen. Um eine Feuerfestzusammensetzung unter Verwendung einer hochtonerdehaltigen Komponente zu schaffen, die verbesserte Alkalibeständigkeit aufweist, wird vorgeschlagen, daß die Zusammensetzung aus 75 bis 85 Gew.-% aluminiumhaltigem Material mit einem minimalen Tonerdegehalt von etwa 60 Gew.-%, etwa 5 bis 15 Gew.-% Siliziumkarbid mit einer Teilchengröße kleiner als 0,2 mm (-65 mesh) und als Rest aus feuerfestem Ton besteht.

DE 3633816 A1

Patentansprüche

1. Feuerfeste Zusammensetzung zur Herstellung von feuerfesten Steinen gekennzeichnet durch, daß die Zusammensetzung aus 75 bis 85 Gew.-% aluminiumhaltigem Material mit einem minimalen Tonerdegehalt von etwa 60 Gew.-%, etwa 5 bis 15 Gew.-% Siliziumkarbid mit einer Teilchengröße kleiner 0,2 mm (—65 mesh) und als Rest feuerfestem Ton besteht.
2. Feuerfeste Zusammensetzung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß zusätzlich etwa 1 bis 5 Gew.-% Töpferflint kleiner 0,074 mm (—200 mesh) enthalten ist.
3. Feuerfeste Zusammensetzung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der Siliziumkarbidanteil etwa 10 Gew.-% beträgt.
4. Feuerfeste Zusammensetzung nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß der Tonerdeanteil in dem aluminiumhaltigen Material etwa 70 Gew.-% beträgt.
5. Feuerfeste Zusammensetzung nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß der Tonerdeanteil im aluminiumhaltigen Material etwa 70 Gew.-% beträgt.

Beschreibung

Die Erfindung betrifft eine feuerfeste Zusammensetzung zur Herstellung von feuerfesten Steinen, die hohe Widerstandsfähigkeit gegen alkalische Angriffe besitzt.

Insbesondere betrifft die Erfindung eine Zusammensetzung, die aluminiumhaltiges Material enthält mit einem minimalen Tonerdegehalt von 60 Gew.-%.

Die Verwendung von hochtonerdehaltigen Steinen, d. h. Steinen, die ein aluminiumhaltiges Material mit einem minimalen Tonerdegehalt von 60 Gew.-% aufweisen, in Blaskonvertern und dergleichen, hat sich als sehr vorteilhaft erwiesen, und zwar wegen der hohen Dichte, der niedrigen Porosität und der Abrieb- und Schlackenwiderstandsfähigkeit.

Derartige Steine mit hohem Tonerdegehalt sind jedoch alkalischen Angriffen ausgesetzt.

Das Milieu in einem laufenden Blaskonverter oder einem Drehrohrföfen ist aber extrem alkalisch.

Während des Betriebes eines derartigen Konverters oder Ofens werden Kaliumtonerdekrystalle in hochtonerdehaltigen Steinen gebildet. Die Kalium-Tonerde- und Kalium-Tonerde-Silikat-Kristalle führen eine Volumenausdehnung von etwa 20% während des Betriebes des Ofens oder des Konverters aus. Eine derartige Volumenausdehnung erzeugt Risse, in die der alkalische Dampf strömen kann. Wenn der Dampf dann kondensiert und während des Betriebes wiederum zu Dampf wird, dann sind die feuerfesten Materialien Abspaltungen ausgesetzt.

Es wurden viele Versuche unternommen, um die Widerstandsfähigkeit gegen alkalische Angriffe bei hochtonerdehaltigen Steinen zu verbessern.

Eine der Lösungen war die Verringerung des Tonerdegehaltes von einem Minimum von 60 Gew.-% auf etwa 50 Gew.-%. Den 50 Gew.-% Al_2O_3 wurden 50 Gew.-% SiO_2 zugesetzt. Während sich für diese neue Zusammensetzung eine sehr gute Alkalibeständigkeit ergab, hatte sie nicht dieselben Feuerfesteigenschaften der Dichte der Porosität und der Abrieb- und Schlackenbeständigkeit von Steinen, die aus Material mit hohem Tonerdegehalt hergestellt worden waren.

Es ist daher die Aufgabe der Erfindung, eine Feuerfestzusammensetzung zu schaffen unter Verwendung einer hochtonerdehaltigen Komponente, die verbesserte Alkalibeständigkeit aufweist.

Gelöst wird diese Aufgabe mit den Merkmalen im Kennzeichen des Anspruchs 1.

Vorzugsweise Weiterbildungen ergeben sich aus den Unteransprüchen.

Feuerfeste Steine aus Zusammensetzungen mit einem minimalen Gehalt von 60 Gew.-% Tonerde haben viele wünschenswerte feuerfeste Eigenschaften, die eine niedrige Porosität und gute Widerstandsfähigkeit gegen Abrieb und Schlacken. Die hochtonerdehaltigen Steine haben jedoch eine relativ niedrige Widerstandsfähigkeit gegen Alkali. Diese niedrige Widerstandsfähigkeit beschränkt die Verwendung derartiger Steine in Blaskonvertern und Drehrohrföfen, weil diese Konverter oder Öfen während des Betriebes ein stark alkalisches Milieu aufweisen. Bei einem Versuch zur Verbesserung der Widerstandsfähigkeit dieser hochtonerdehaltigen Steine wurden Zusätze während des Formens der feuerfesten Masse zu Steinen zugesetzt. Diese Zusätze schlossen Zirkon, phosphorige Säure, Titandioxid und Borsäure ein. Außerdem wurde eine relativ kleine Menge (Gew.-%) Siliziumkarbid zu einer der Mischungen zugesetzt. In der Tabelle I sind die verschiedenen hochtonerdehaltigen Mischungen mit ihren spezifischen Mischungen aufgeführt.

Tabelle I

Mischung:	A	B	C	D	E	F	G	H
70 % tonhaltige Abbrände	87 %	82 %	87 %	82 %	77 %	82 %	87 %	66 %
gebrannte Tonerde -0,043 mm	5	5	5	5	5	5	5	5
Bindeton	8	8	8	8	8	8	8	8
Zirkon	-	5	-	5	-	-	-	5
Titandioxid (Pigment)	-	-	-	-	-	5	-	-
gebrannter S. A. Bauxit -6,68 mm	-	-	-	-	-	-	-	16
Siliziumkarbid, Exolon DCF	-	-	-	-	10	-	-	-

Tabelle 1 (Fortsetzung)

Mischung:	A	B	C	D	E	F	G	H	
Zusätze:									
Silicanit	1	1	-	-	1	1	1	1	
Wasser	3.0	3.0	2.3	2.3	3.0	3.8	2.5	3.0	
phosphorige Säure, 85 %	-	-	3.0	3.0	-	-	-	-	
Borsäure (pulverig)	-	-	-	-	-	-	2	-	10
Verformung:	9" Straights Pressed mit 562 kg/cm ²								
Gründichte, kg/m ³	2578	2578	2578	2658	2578	2642		2674	
Brand:	Konus 15 (10 Std. bei 1387 °C)								
Raumdichte, kg/m ³	1681	1681	1729	2594	1697	1745	1649	2562	15
Bethlehem Alkali Test, 1093 °C*									
Bewertung (Av 3)									
Zyklus 1:	3	3	2	2	1	3	2.7	3	
Zyklus 2:	3	3	2	2	1	3	2.7	3	20
Zyklus 1:	4	4	2.3	2.3	1	3	3	3	
Siebanalyse:									
-6,68 + 1,65 mm	17	19	16	17	17	17	17	16	
-1,65 + 0,59 mm	20	19	21	21	22	21	22	23	25
-0,59 + 0,2 mm	18	17	17	16	16	17	16	19	
-0,2 mm	45	45	46	46	45	45	45	42	
-0,10 mm	35	37	36	39	39	40	38	36	
-0,043	24	26	23	29	29	28	27	27	30

* siehe Erläuterung des Testverfahrens

Bethlehem Stahl-Alkali-Test

Eine 22,2 mm tiefe Kalotte wurde in 50,8 mm Würfel mit einer 25,4 mm Kernbohrung geformt. Die Proben wurden mit 8 g Kaliumkarbonat und Natriumkarbonat (Gewichtsverhältnis 4:1) beladen. Die Proben wurden dann auf 1204 °C erhitzt und bei dieser Temperatur 5 Std. gehalten. Der Standardtest besteht aus 6 Zyklen der Chargierung mit Alkali und Erhitzung auf 1204 °C (2200 °F). Bei den Untersuchungen wurden lediglich 3 Zyklen gefahren, da die Standardmischung (A) nach 3 Zyklen versagte. Das folgende Bewertungssystem wurde benutzt, um die Würfel nach jedem Zyklus abzuschätzen:

1. ohne Einwirkungen
2. Risse mit weniger als 1,58 mm Breite
3. Risse größer als 1,58 mm Breite
4. Zerbersten in zwei oder mehr Teile

Mischung A war nach einem ersten Zyklus des Alkalitests schwer gesprungen, zerbrach in zahlreiche Teile und war nach dem dritten Zyklus stark durchdrungen. Der Zirkonzusatz in der Mischung B, der Titandioxidzusatz in der Mischung F und der Borsäurezusatz in der Mischung G hatte nur eine geringe Wirkung auf die Alkali-Widerstandsfähigkeit der Mischungen. Die Mischungen C und D zeigten eine definitive Verbesserung aufgrund des Zusatzes an phosphoriger Säure, aber sie sprangen und hatten nach dem dritten Zyklus starke Eindringungen.

Die Zusätze an Siliziumkarbid in der Mischung E verbesserten die Alkali-Widerstandsfähigkeit beachtlich. Dies war die einzige Mischung, die frei von Sprüngen war und nur geringe Eindringungen nach dem dritten Zyklus zeigte. Eine mineralogische Untersuchung zeigte, daß die Kieselsäure aus dem Siliziumkarbid eine glasige Schicht bildete, die das Eindringen und die Reaktion des Alkali verhinderte. Obwohl es bekannt ist, daß Steinmischungen, die annähernd 90 Gew.-% Siliziumkarbid enthalten hochbeständig gegen Alkali sind, war es sehr überraschend, daß ein relativ kleiner gewichtsprozentualer Zusatz (10 Gew.-%) eine derartige beachtliche Verbesserung der Alkali-Widerstandsfähigkeit der Mischung bewirkte. Die bei der mineralogischen Untersuchung entdeckte glasige Schicht war sehr ähnlich der Bildung mit mehr Silizium, so beispielsweise Steinen aus Mischungen mit 50% SiO₂ und 50% Tonerde. Weitere Tests wurden gemäß Tabelle II mit Variationen der Mischung E aus Tabelle I vorgenommen.

Tabelle II

Mischung:	A	B	C	D	E	F	G	H
70 % Tonerde Abbrände	87%	82%	82%	87%	77%	87%	89%	79%
gebrannte Tonerde, <0,043 mm	5	5	5	-	5	5	-	5
Bindeton	8	8	8	8	8	8	8	8
Exolon DCF Siliziumkarbid	-	5	5	5	10	-	-	5
Töpferflint, 0,074	-	-	-	-	-	3	3	3
Zusätze:								
85 % phosphorige Säure	-	2	-	-	-	-	-	-
Wasser	3.5	1.8	3.5	3.5	3.5	3.5	3.5	3.5
Verformung:	9" Straights Pressed mit 562 kg/cm ²							
Brand:	Konus 15 und 1204°C Wiedererwärmung							
Schüttgewicht (AV 4): kg/m ³								
Konus 15 Brand:	2449	2449	2449	2401	2481	2465	2417	2449
1204°C Wiedererhitzung:	2481	2465	2481	2417	2465	2481	2433	2465
Bethlehem Alkali Test, 1204°C								
Konus 15 Brand, Bewertung nach								
Zyklus 1:	3	3	3	3	2	3	3	2
Zyklus 2:	4	3	3	3	2	4	3	3
Zyklus 3:	-	3	3	3	2	-	3	3
1204°C Wiedererhitzung								
Bewertung nach								
Zyklus 1:	4	3	3	3	2	3	3	2
Zyklus 2:	-	3	3	3	3	3	3	3
Zyklus 3:	-	3	3	3	3	3	4	3
Siebanalyse:								
-6,68 + 1,65 mm	15	14	14	15	15	15	16	16
-1,65 + 0,59 mm	27	27	28	27	28	26	26	26
-0,59 + 0,2 mm	16	15	15	15	15	16	15	15
-0,2 mm	42	44	43	43	42	43	43	43
-0,104 mm	36	37	37	35	35	37	37	37
-0,043 mm	23	25	23	22	22	25	24	26

Unter Bezug auf die Tabelle II ergibt sich, daß die Mischung E dieselbe ist wie die Mischung E der Tabelle I. Die Testmischungen enthielten einen verringerten Siliziumkarbidanteil (Mischung C) in Zusammenhang mit der Streichung von kalzinierter Tonerde (Mischung D), den Zusatz von phosphoriger Säure (Mischung B) und den Zusatz von Töpferflint (Mischung H). Der Töpferflint-Zusatz wurde auch ausgewertet in Mischungen, die kein Siliziumkarbid (Mischung F und G) enthielten. Die Testmischungen wurden gebrannt im Standard Konus 15 Brand (10 Std. bei 1387°C) und in einem Wiedererhitzungsschema von 1204°C (5 Std. bei 1204°C).

Die Mischung A war nach dem ersten Zyklus des Alkali-Tests schwer gespalten und brach nach dem zweiten Zyklus in mehrere Teile. Die Mischung E zeigte leichte Haarrisse nach dem ersten Zyklus, aber die Risse waren nach dem dritten Zyklus nicht größer.

Außer bei der Mischung H traten bei allen anderen Variationen starke Spaltungen nach dem ersten Zyklus auf. Nach zusätzlichen Zyklen war die Mischung H mehr gespalten als die Mischung E.

Alkali-Test bei den niedriger gebrannten Mischungen zeigten keine Verbesserungen gegenüber den bei Konus 15 gebrannten Variationen. Eine niedrigere Brenntemperatur von 1204°C führte zu einem höheren Siliziumkarbidspiegel, aber die Alkali-Widerstandsfähigkeit war nicht so gut.

Der Zusatz von relativ kleinen Mengen Siliziumkarbid (10 Gew.-%) zu einer Mischung, die etwa 75–85 Gew.-% aluminiumhaltiges Material mit einem minimalen Tonerdegehalt von 60 Gew.-% enthält, verbessert die Alkali-Beständigkeit der Steine aus diesen Mischungen entscheidend.

Es ist wichtig, darauf hinzuweisen, daß das Siliziumkarbid im Feinanteil oder der Matrix (0,2 mm) der Mischung zugesetzt wird.

Obwohl die Zusammenhänge, die zur verbesserten Alkali-Beständigkeit führten, noch nicht ganz klar sind, zeigt eine Analyse der Steine, daß etwa Siliziumkarbid oxidiert worden war, während ein Teil des Siliziumkarbids nicht oxidiert worden war. Ein Teil des Siliziumkarbids blieb auch in der Zwischenform (nicht oxidiert, aber auch nicht ganz ohne Reaktion gebliebenes Siliziumkarbid).